



DEUTSCHES
PATENTAMT

②① Aktenzeichen: P 34 44 055.0
②② Anmeldetag: 3. 12. 84
④③ Offenlegungstag: 19. 6. 86

Benanntes Agentum

DE 3444055 A 1

⑦① Anmelder:
Henkel KGaA, 4000 Düsseldorf, DE

⑦② Erfinder:
Schindler, Norbert, Dr., 4018 Langenfeld, DE; Disch,
Karlheinz, Dr., 5657 Haan, DE; Bansemer, Klaus, Dr.,
4018 Langenfeld, DE

⑤④ Stabilisierte Desinfektionsmittelkonzentrate

Die Erfindung betrifft die Verwendung von Hexafluorkieselsäure und/oder ihren wasserlöslichen Salzen zur Stabilisierung und/oder zur mikrobiziden Wirkungssteigerung von wäßrigen H_2O_2 -Lösungen. Geschildert sind weiterhin mikrobizide Wirkstoffgemische auf Basis einer sauer eingestellten wäßrigen H_2O_2 -Lösung mit einem Gehalt an Komplexbildnern und gewünschtenfalls weiteren desinfizierenden Mitteln, wobei diese Wirkstoffgemische dadurch gekennzeichnet sind, daß sie zusätzlich Hexafluorkieselsäure und/oder ihre wasserlöslichen Salze enthalten.

DE 3444055 A 1

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Verwendung von Hexafluorkieselsäure und/oder ihren wasserlöslichen Salzen zur Stabilisierung und/oder mikrobiziden Wirkungssteigerung von wäßrigen H_2O_2 -Lösungen.
- 5 2. Mikrobizide Wirkstoffgemische auf Basis einer sauer eingestellten wäßrigen H_2O_2 -Lösung mit einem Gehalt an Komplexbildnern und gewünschtenfalls weiteren desinfizierenden Mitteln, dadurch gekennzeichnet, daß sie zusätzlich Hexafluorkieselsäure und/oder ihre wasserlös-
10 lichen Salze enthalten.
3. Mikrobizide Wirkstoffgemische nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie Gewichtsverhältnisse von H_2O_2 : Hexafluorkieselsäure bzw. ihren Salzen im Bereich von 100 : 1 bis 1 : 20, vorzugsweise im Bereich von 50 :
15 1 bis 1 : 10 aufweisen.
4. Mikrobizide Wirkstoffgemische nach den Ansprüchen 2 und 3, dadurch gekennzeichnet, daß sie als wasserverdünnbare Konzentrate vorliegen, die insbesondere 1 bis
20 15 Gewichtsprozent H_2O_2 , 0,1 bis 20 Gew.-% Hexafluorkieselsäure bzw. ihre Salze, 0,1 bis 5 Gew.-% Komplexbildner, 0,5 bis 10 Gew.-% bakterizidwirksame quartäre Ammoniumverbindungen und/oder andere bakterizid wirksame
25 Komponenten, 0 bis 20 Gew.-% Phosphorsäure und/oder saure Phosphorverbindungen, insbesondere entsprechende Salze, sowie 0 bis 20 Gew.-% Tenside in wäßriger Lösung oder in einem mit Wasser mischbaren Lösungsmittelsystem enthalten.

...

5. Mikrobizide Wirkstoffgemische nach den Ansprüchen 2 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Salze der Hexafluorkieselsäure solche mit Metallen der ersten bis dritten Gruppe des Periodischen Systems bzw. Amin-,
5 Ammonium- und/oder quartäre Ammoniumsalze enthalten.

6. Mikrobizide Wirkstoffgemische nach den Ansprüchen 2 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Komplexbildner mindestens eine Verbindung aus der Gruppe Alkanpolyphosphonsäuren, Aminopolyphosphonsäuren, Hydroxyalkanpolyphosphonsäuren, Phosphonocarbonsäuren, Aminopolycarbonsäuren und deren Alkalimetallsalze enthalten.
10

7. Mikrobizide Wirkstoffgemische nach den Ansprüchen 2 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß sie nichtionische Tenside und/oder Amphotenside enthalten.

4000 Düsseldorf, 29. November 1984
Henkelstraße 67

HENKEL KGaA
ZR-FE/Patente
HF/Ne

P a t e n t a n m e l d u n g

D 7176

"Stabilisierte Desinfektionsmittelkonzentrate"

Bei der in der Praxis durchgeführten Flächendesinfektion beispielsweise im Bereich der Krankenhäuser, Schulen, Badeanstalten, öffentlichen Verkehrsmittel oder auch
5 in gewerblichen Betrieben wie Schlachthöfen, Molkereien, Brauereien und Wäschereien stehen nach wie vor Aldehyde oder Phenole enthaltende Zusammensetzungen im Vordergrund. Diese Mittel gewährleisten bei Einsatz hinreichender Mengen eine rasche und breite antimikrobielle
10 Wirkung. Nachteilig ist, daß ihre Wirkstoffe auch für höhere Lebewesen toxisch sind und ihre Anwendung mit lange andauernder Geruchsbelästigung verbunden ist.

Die desinfizierende Wirkung von wäßrigen Wasserstoffperoxidlösungen ist bekannt. Wasserstoffperoxid wäre an
15 sich ein ideales Desinfektionsmittel. Es vergiftet die schädlichen Mikroorganismen nicht, sondern zerstört sie oxidativ. Nach Gebrauch zerfällt es in relativ kurzer Zeit in Wasser und Sauerstoff.

Wäßrige Wasserstoffperoxidlösungen neigen jedoch bekanntlich zur Zersetzung, abhängig von Temperatur, pH-Wert und anderen vorliegenden Substanzen. Während die Stabilisierung alkalischer Lösungen über einen längeren Zeitraum praktisch nicht gelingt, sind sauer eingestellte Wasserstoffperoxidlösungen bestimmter Zusammensetzung

...

besser stabilisierbar. Zur sauren Stabilisierung sind allerdings nur gewisse Säuren bzw. saure Salze geeignet, insbesondere solche, die keine Persäuren bilden. Weiterhin stabilisierend wirken geeignete Zusätze von Komplexbildnern. Im sauren Bereich verliert allerdings das Wasserstoffperoxid einen Teil seiner desinfizierenden Wirkung, andererseits erlauben solche sauer stabilisierten Wasserstoffperoxidlösungen den Zusatz anderer desinfizierender Komponenten, z. B. quartäre Ammoniumverbindungen, so daß die Kombination von Wasserstoffperoxid mit diesen Zusätzen zu wirksamen Desinfektionslösungen führen kann. Gegenstand der DE-OS 32 05 318 sind flüssige Konzentrate zur Verwendung als Desinfektionsmittel auf Basis von Wasserstoffperoxid, die dadurch gekennzeichnet sind, daß sie 1 bis 15 Gew.-% Wasserstoffperoxid, 1 bis 30 Gew.-% saure Phosphorverbindungen, insbesondere Phosphorsäure oder saure Alkali- und/oder Ammoniumphosphate, 0,1 bis 5 Gew.-% an Komplexbildnern und gewünschtenfalls bis zu 20 Gew.-% Tenside in wäßrigem System enthalten. Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist die weitere Verbesserung solcher Desinfektionsmittel auf Basis sauer eingestellter Wasserstoffperoxidlösungen. Die erfindungsgemäße Lehre geht von der überraschenden Feststellung aus, daß die Mitverwendung bestimmter, in wäßriger Lösung insbesondere sauer reagierender Mischungskomponenten sowohl die Lagerstabilität als auch die mikrobiologische Wirksamkeit von Wasserstoffperoxidlösungen der angegebenen Art beträchtlich steigern kann.

Gegenstand der Erfindung ist dementsprechend in einer ersten Ausführungsform die Verwendung von Hexafluorkieselsäure und/oder ihren wasserlöslichen Salzen zur Stabilisierung und/oder zur mikrobiziden Wirkungssteigerung von wäßrigen H_2O_2 -Lösungen. Die Erfindung be-

...

trifft weiterhin insbesondere mikrobizide Wirkstoffgemische auf Basis einer sauer eingestellten wäßrigen H_2O_2 -Lösung mit einem Gehalt an Komplexbildnern und gewünschtenfalls weiteren Mitteln mit desinfizierender Wirkung, wobei diese Wirkstoffgemische dadurch gekennzeichnet sind, daß sie zusätzlich Hexafluorkieselsäure und/oder ihre wasserlöslichen Salze enthalten.

Der Zusatz von Hexafluorkieselsäure H_2SiF_6 und/oder ihrer wasserlöslichen Salze führten im wäßrig sauren Bereich in Wirkstoffmischungen der beispielsweise in der DE-OS 32 05 318 beschriebenen Art zu einer bisher nicht bekannten Stabilisierung des Wasserstoffperoxids und damit zu einer beträchtlichen Verlängerung der Lebens- und Gebrauchsdauer solcher Desinfektionsmittel bzw. Desinfektionsmittelkonzentrate im praktischen Einsatz. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden dabei die Hexafluorsilikatverbindungen als wesentliche oder als ausschließliche Komponenten zur sauren Unterlegung des Wirkstoffgemisches eingesetzt. Es ist allerdings auch möglich, neben den Hexafluorsilikatverbindungen in an sich bekannter Weise Phosphorsäure bzw. saure Phosphorverbindungen mit zu verwenden.

Die geeigneten wasserlöslichen Salze der Hexafluorkieselsäure sind insbesondere solche der ersten, der zweiten und/oder der dritten Gruppe, insbesondere Hauptgruppe des Periodischen Systems, wobei besondere Bedeutung die Natrium-, Kalium- und/oder Aluminiumhexafluorsilikate, insbesondere aber das Magnesiumhexafluorosilikat, besitzen. Neben oder anstelle dieser Salze mit metallischen Kationen können aber auch das entsprechende Ammoniumsalz und/oder Hexafluorosilikate organischer Kationen in Betracht kommen. Geeignet sind also auch die entsprechenden Amin- und/oder quartären Ammoniumsalze.

...

In einer bevorzugten Ausführungsform betrifft die Erfindung wasserverdünnbare Konzentrate, die in wäßriger oder wäßrig/organischer Lösung Wasserstoffperoxid, bekannte Komplexbildner zur Stabilisierung des Wasserstoffperoxids gegenüber Schwermetallionen und Hexafluorkieselsäure bzw. ihre wasserlöslichen Salze enthalten. Gewünschtenfalls liegen daneben andere Komponenten mit Desinfektionswirkung, insbesondere bakterizid und/oder fungizid wirksame Komponenten vor. Auch die Mitverwendung von Tensiden im Wirkstoffgemisch kann vorgesehen sein. In einer bevorzugten Ausführungsform enthalten solche zur Verdünnung bestimmten wäßrigen Wirkstoffkonzentrate 1 bis 15 Gew.-% H_2O_2 , 0,1 bis 20 Gew.-% der Hexafluorkieselsäure und/oder ihrer Salze, 0,1 bis 5 Gew.-% an gegenüber Schwermetallionen wirksamen Komplexbildnern sowie gewünschtenfalls bis zu 15, vorzugsweise bis zu 10 Gew.-%, andere mikrobizid wirksame Komponenten, bis zu etwa 20 Gew.-% Tenside und - sofern erwünscht - ebenfalls bis zu etwa 20 Gew.-% Phosphorsäure und/oder saure Phosphorverbindungen. Zweckmäßigerweise liegen die Gewichtsverhältnisse von H_2O_2 zur Hexafluorkieselsäure und/oder ihren Salzen im Bereich von etwa 100 : 1 bis 1 : 20, wobei Mischungsverhältnisse im Bereich von etwa 50 : 1 bis 1 : 10 besonders bevorzugt sein können.

Zur Stabilisierung des Wasserstoffperoxids enthält das erfindungsgemäße Konzentrat einen gegenüber Schwermetallionen wirksamen Komplexbildner. Für diesen Zweck besonders geeignete Komplexbildner sind Alkanpolyphosphonsäuren, Amino- und Hydroxyalkanpolyphosphonsäuren und Phosphonocarbonsäuren, beispielsweise Methandiphosphonsäure, 1-Aminoethan-1,1-diphosphonsäure, Aminotri(methylenphosphonsäure), Ethylendiamintetra(methylenphosphonsäure), Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure und

...

2-Phosphonobutan-1,2,4-tricarbonsäure oder Aminopolycarbonsäuren wie z. B. Nitrilotriessigsäure, Ethylendiamintetraessigsäure oder Hydroxyethylethyldiamintriessigsäure sowie die Alkalisalze der genannten Säuren.

- 5 In einer bevorzugten Ausführungsform enthalten die erfindungsgemäßen Konzentrate zusätzlich 0,5 bis 10 Gew.-% desinfizierend wirkende quartäre Ammoniumverbindungen, insbesondere solche, die neben einem langkettigen aliphatischen und zwei kurzkettigen aliphatischen Kohlenwasserstoffresten einen aromatischen, über
10 ein aliphatisches Kohlenstoffatom mit dem Stickstoffatom verknüpften, oder einen aliphatischen, Doppelbindungen aufweisenden Kohlenwasserstoffrest im Molekül enthalten. Beispiele für derartige antimikrobielle quartäre Ammoniumverbindungen sind Dimethylbenzyl-dodecyl-ammoniumchlorid, Dimethyl-benzyl-tetradecylammoniumchlorid, Dime-
15 thyl-(ethylbenzyl)-dodecylammoniumchlorid, Dimethyl-benzyl-decylammoniumbromid, Dimethyl-benzyl-octylammoniumchlorid, Methyl-ethyl-benzyl-dodecylammoniumchlorid, Dibutyl-allyldodecylammoniumchlorid, Ethyl-cyclohexyl-
20 allyl-dodecylammoniumchlorid, Ethyl-crotyl-(diethylaminoethyl)-dodecylammoniumchlorid und insbesondere Kokosalkyl-dimethyl-benzylammoniumchlorid, in dem sich der Kokosalkylrest von dem hydrierten Fettsäuregemisch des
25 Kokosöls ableitet. Dimethyldidecylammoniumchlorid ist ebenfalls wirksam.

Zusätzlich können enthalten sein mikrobizid wirksame Amphotenside wie Dodecyldi-(aminoethyl)-glycinhydrochlorid oder andere, höhermolekulare, mikrobizid wirksame
30 Stickstoffverbindungen.

Wenn neben der antimikrobiellen Wirkung eine zusätzliche Reinigungswirkung erwünscht ist, können die Mittel

...

nichtionische Tenside oder Amphotenside enthalten. Als nichtionische Tenside kommen Anlagerungsprodukte von 4 bis 40, vorzugsweise 4 bis 20 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Fettalkohol, Alkylcyclohexanol, Alkylphenol, Fettsäure, Fettamin, Fettsäureamid oder Alkansulfonamid in Betracht. Von besonderem Interesse sind Anlagerungsprodukte von 5 bis 16 Mol Ethylenoxid an Kokos- oder Talgfettalkohole, an Oleylalkohol und an Mono-, Di- oder Trialkylphenole sowie an Monoalkylcyclohexanole mit 6 bis 14 Kohlenstoffatomen in den Alkylresten. Als Amphotenside kommen die Derivate von sekundären oder tertiären aliphatischen Aminen in Frage, wobei die aliphatischen Reste geradkettig oder verzweigt sein können und ein Rest 8 bis 18 Kohlenstoffatome und ein anderer eine löslichmachende anionische Gruppe, beispielsweise eine Carboxy-, Sulfo-, Sulfato-, Phosphato- oder Phosphonogruppe enthält.

Als Lösungsmittel für die flüssigen Konzentrate dienen Wasser und Gemische aus Wasser und solchen organischen Lösungsmitteln, die mit Wasser mischbar sind, insbesondere niedere Alkohole wie Methanol, Ethanol, Propanol und Isopropanol.

Wird die Mitverwendung von weiteren sauren Komponenten gewünscht, so kommen vor allem saure Phosphorverbindungen, insbesondere Orthophosphorsäure und saure Salze der Orthophosphorsäure wie Natriumdihydrogenphosphat, Kaliumdihydrogenphosphat und Ammoniumdihydrogenphosphat in Betracht.

Neben den genannten Komponenten können die erfindungsgemäßen Konzentrate weitere, in flüssigen Desinfektionsmitteln übliche Bestandteile enthalten, beispielsweise Farb- und Duftstoffe.

...

Für die Verwendung in der Desinfektion, insbesondere in der Flächendesinfektion werden die erfindungsgemäßen Konzentrate mit Wasser zur Lösung verdünnt, die 0,1 bis 5 Gew.-% Konzentrat, insbesondere 0,5 bis 3 Gew.-%
5 Konzentrat enthalten.

Die erfindungsgemäßen Konzentrate zeichnen sich - insbesondere beim alleinigen Einsatz von Hexafluorkieselsäureverbindungen zur sauren Unterlegung - durch eine ungewöhnlich hohe Lagerstabilität aus. So beträgt
10 beispielsweise der Wasserstoffperoxiderhaltungsgrad der Wirkstoffmischung nach Beispiel 2 nach einer Lagerung von 12 Wochen bei 40 °C noch 92 %. Darüber hinaus zeigen Desinfektionslösungen, die aus den erfindungsgemäßen Konzentraten hergestellt worden sind, verstärkte mikrobi-
15 zide Wirkungen. Sie eignen sich damit zur verbesserten Desinfektion, beispielsweise in den eingangs genannten Anwendungsbereichen.

...

Beispiel 1

Durch Vermischen der einzelnen Komponenten werden die in der nachfolgenden Tabelle 1 aufgelisteten Wirkstoffmischungen A, B und C hergestellt. Das Wirkstoffgemisch C entspricht der Erfindung, die Mischung B fällt in die Offenbarung der DE-OS 32 05 318, die Wirkstoffmischung A ist mit der erfindungsgemäßen Mischung C vergleichbar, hier fehlt jedoch der Zusatz der Hexafluorsilikatverbindung.

Die Prüfung der mikrobiologischen Wirksamkeit erfolgte unter anderem im quantitativen Suspensionstest der DGHM (Deutsche Gesellschaft für Hygiene und Mikrobiologie), beschrieben im Zentralblatt 1. Abt. Vol B 172 (1981), Seiten 534 bis 562.

Da QAV-Präparate meist eine Wirkungslücke gegen gram-negative Keime aufweisen, wurde als Testkeim der sehr widerstandsfähige, pathogene gram-negative Keim *Pseudomonas aeruginosa* genommen.

In der nachfolgenden Tabelle sind die mikrobiologischen Ergebnisse aufgeführt:

...

Tabelle 1

	A	B	C
Denzyl-dimethyl-C ₁₂ -C ₁₄ - alkylammoniumchlorid	5	5	5
Wasserstoffperoxid	5	5	5
Phosphorsäure	-	5	-
Magnesiumhexafluorosilikat	-	-	5
Hydroxyethyl-diphosphonsäure	0,6	0,6	0,6
Wasser	Rest	Rest	Rest
Suspensionstest gemäß DGHM gegen pseudom. aerug.	1%/5 min./6,7*	1%/5 min./6,8*	0,25%/5 min./6,8*
ohne Eiweißbelastung	1%/30 min./5,5*	1%/5 min./6,7*	0,25%/30 min./6,8*
mit Eiweißbelastung			
Keimträgerstest gemäß DGHM gegen pseud. aerug.	3%/120 min. 2%/120 min. 1%/120 min.		3%/30 min. 2%/60 min. 1%/120 min.

Anmerkung: der pH-Wert der Anwendungslösungen lag bei 3 bis 3,3

* = Reduktionsfaktor

Aus der Tabelle ist ersichtlich, daß der Zusatz von
Magnesiumhexafluorosilikat zu A bzw. der Ersatz von
Phosphorsäure in B durch Magnesiumhexafluorosilikat eine
signifikante Steigerung der mikrobiziden Wirksamkeit der
5 Mischung C bringt.

Wie sehr der Zusatz von Magnesiumhexafluorosilikat zu
Wasserstoffperoxid/quartäre Ammoniumverbindung die
mikrobiologische Wirksamkeit steigern kann, ist auch aus
dem sogenannten Keimträgertest an demselben Keim pseudo-
10 monas aeruginosa zu erkennen (siehe Tabelle).

Beispiel 2

5 Gew.-% H_2O_2
0,6 Gew.-% 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure
15 Gew.-% Magnesiumhexafluorosilikat
15 7,5 Gew.-% handelsübliches Alkyl-benzyl-dimethylammoniumchlorid (durchschnittliche Kettenlänge des Alkylrestes = C_{14})
71,9 Gew.-% Wasser

Die ungewöhnlich hohe Lagerstabilität einer solchen
20 Mischung ist aus folgenden Werten erkennbar:
Wasserstoffperoxiderhaltungsgrad nach 12 Wochen bei
40 °C = 92 %.

Beispiel 3

5 Gew.-% Magnesiumhexafluorosilikat
25 5 Gew.-% Wasserstoffperoxid
0,1 Gew.-% Ethylendiamintetra(methylenphosphonsäure)
5 Gew.-% Dichlorbenzyl-dimethyl- C_{12} - C_{18} -alkyl-ammoniumchlorid
84,9 Gew.-% Wasser

...

Das Wirkstoffkonzentrat besitzt eine ausgezeichnete Lagerstabilität, die der des Beispiels 2 vergleichbar ist.

Beispiel 4

- | | | |
|----|------|-------------------------------------------|
| 5 | 10 | Gew.-% Wasserstoffperoxid |
| | 2 | Gew.-% 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure |
| | 5 | Gew.-% Magnesiumhexafluorosilikat |
| | 5 | Gew.-% Dinatriumhydrogenphosphat |
| | 7,5 | Gew.-% Dimethyl-didecylammoniumchlorid |
| 10 | 71,5 | Gew.-% Wasser |

Es liegt ein Wirkstoffgemisch mit guter Lagerstabilität vor.

Beispiel 5

- | | | |
|------|--------|-----------------------------------------------------|
| 12 | Gew.-% | Anlagerungsprodukt von 10 Mol Ethylenoxid an |
| 15 | | 1 Mol C ₁₀ -C ₁₂ -Fettalkohol |
| 0,5 | Gew.-% | Dinatriumhexafluorosilikat |
| 3 | Gew.-% | Natriumdihydrogenphosphat |
| 2 | Gew.-% | Ethylendiamintetraacetat |
| 10 | Gew.-% | Alkyl-benzyl-dimethylammoniumchlorid (Alkyl |
| 20 | | durchschnittlich C ₁₄) |
| 4 | Gew.-% | Wasserstoffperoxid |
| 10 | Gew.-% | Isopropanol |
| 62,9 | Gew.-% | Wasser |

Beispiel 6

- | | | |
|----|---|----------------------------------------------------------------|
| 25 | 3 | Gew.-% Anlagerungsprodukt von 6 Mol Ethylenoxid an Nonylphenol |
| | 5 | Gew.-% Magnesiumhexafluorosilikat |

• • •

- 3 Gew.-% Orthophosphorsäure
1 Gew.-% Wasserstoffperoxid
0,1 Gew.-% 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure
2 Gew.-% Dodecyldi-(aminoethyl)-glycin-hydrochlorid
5 3 Gew.-% Alkyl-benzyl-dimethylammoniumchlorid
(Alkyl durchschnittlich C₁₄)
82,9 Gew.-% Wasser

Beispiel 7

- 1 Gew.-% Nonylphenol mit 2 Ethylenoxid
10 1 Gew.-% Nonylphenol mit 5 Ethylenoxid
2 Gew.-% Tetramethylammoniumhexafluorosilikat
3 Gew.-% Phosphorsäure
1 Gew.-% Phosphonobutantricarbonsäure
8 Gew.-% Wasserstoffperoxid
15 5 Gew.-% Alkyl-benzyl-dimethylammoniumchlorid
(Alkyl durchschnittlich C₁₄)
4 Gew.-% Ethanol
75 Gew.-% Wasser

20 Auch die Wirkstoffmischungen gemäß Beispielen 5, 6 und 7
stellen hochwirksame und lagerstabile Stoffgemische dar.

...